

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

002572296

WPI Acc No: 1980-90315C/198051

**Shrinkable, flame retardant polyacrylonitrile copolymer mixed fibres -
with low brittleness based on two copolymers incompatible in soln.**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: FESTER W; HUBER B; SCHMIDT G

Number of Countries: 007 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2922667	A	19801210				198051 B
EP 19870	A	19801209				198051
JP 55163207	A	19801218				198109
US 4383086	A	19830510				198321
EP 19870	B	19830831				198336
DE 3064689	G	19831006				198341

Priority Applications (No Type Date): DE 2922667 A 19790602

Cited Patents: FR 2228865; GB 1059385; FR 1509804

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 19870	A	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT DE FR GB IT

EP 19870	B	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT DE FR GB IT

Abstract (Basic): DE 2922667 A

Filaments and fibres consist of 2 acrylonitrile (AN)
copolymers,

comprising 20-70 (40-60) (wt.)% copolymer A with min. 80% AN and
0.3-20% other monomer units and 80-30 (60-40)% copolymer B with 50-
75%

AN, 25-45% vinyl chloride (VC) and/or vinylidene chloride (VDC) and
0-5% other monomer units. The filaments have a boiling shrinkage of
min. 20 (over 30)% and knot strength of over 10 (over 12) cN/tex.

The

fibre-forming substance is not homogeneously soluble in DMF as 24%
soln. The fibres are flame retardant, have a high shrinkage with

low

brittleness, do not shrink further in a wide temp. range, e.g. 140-

190

degrees C, above the shrinkage temp. and are useful for flame-

retardant

articles.

Title Terms: SHRINK; FLAME; RETARD; POLYACRYLONITRILE; COPOLYMER; MIX;

FIBRE; LOW; BRITTLE; BASED; TWO; COPOLYMER; INCOMPATIBLE; SOLUTION

Derwent Class: A14; A32; F01

International Patent Class (Additional): C08L-033/20; D01F-006/54

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D03B; A04-E03; A04-E07; A07-A02B; A09-A01;

A11-B02B; A11-B15C; A12-S05K; F01-C02; F01-C04; F01-C06; F01-D02;

F03-C03

; F03-C03C

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—163207

⑤ Int. Cl.³
D 01 F 6/32

識別記号

庁内整理番号
6768—4L

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月19日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ アクリルニトリル—共重合体—混合物からなる糸及び繊維並びにその製法

⑯ 特 願 昭55—71595

⑰ 出 願 昭55(1980)5月30日

優先権主張 ⑱ 1979年6月2日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P 2922667.3

㉑ 発 明 者 ウアルテル・フエステル
ドイツ連邦共和国ケーニツヒシ
ユタイン・アム・タウヌス・シ
ユタインウエーク13

㉒ 発 明 者 ペルント・フーベル

㉓ 発 明 者

ドイツ連邦共和国ホーフハイム
・アム・タウヌス・ヘツヒステ
ル・ストラーセ12

ゲルハルト・シユミツト

ドイツ連邦共和国バート・ゾー
デン・アム・タウヌス・ケルク
ハイメル・ストラーセ109

㉔ 出 願 人

ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト

ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン (番地無し)

㉕ 代 理 人

弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 アクリルニトリル—共重合体—
混合物からなる糸及び繊維並び
にその製法

2. 特許請求の範囲

1. 二種のアクリルニトリル共重合体よりなる混合物からなる糸又は繊維に於て、その糸形成性物質は、アクリルニトリル単位少くとも80重量%及びアクリルニトリルと共重合し得る他の単位0.3乃至20重量%から構成されているアクリルニトリル共重合体A 20乃至70重量%及びアクリルニトリル単位50乃至75重量%、塩化ビニル—及び/又は塩化ビニリデン単位2.5乃至4.5重量%及びアクリルニトリルと共重合し得る他の単位0乃至5重量%から構成されているアクリルニトリル共重合体B 80乃至30重量%からなる混合物からなり、糸は20%以上の蒸収縮率及び10 cN/tex より大なる結節強さを有しそして糸形成性物質はM、N—ジメチルホ

ルムアミド中で24重量%溶液として均質には溶解しないことを特徴とする、上記糸又は繊維。

2. 糸形成性物質が重量比40:60乃至60:40の共重合体A及びBの混合物からなる、特許請求の範囲才1項記載の糸又は繊維。

3. 30%より大なる蒸収縮率及び12 cN/tex より大なる結節強さを有する、特許請求の範囲才1項又は才2項記載の糸又は繊維。

4. 湿式—又は乾式紡糸及び引き絞りの湿式延伸、洗出、仕上、乾燥及び後延伸により、二種のアクリルニトリル共重合体よりなる混合物からなる糸又は繊維に於て、その糸形成性物質は、アクリルニトリル単位少くとも80重量%及びアクリルニトリルと共重合し得る他の単位0.3乃至20重量%から構成されているアクリルニトリル共重合体A 20乃至70重量%及びアクリルニトリル単位50乃至75重量%、塩化ビニル—及び/又は塩化ビニリデン単位2.5乃至4.5重量%及びアクリルニ

トリルと共重合し得る他の単位0乃至5重量多から構成されているアクリルニトリル共重合体B80乃至30重量多からなる混合物からなり、糸は20多以上の煮沸収縮率以上及び10 CN/texより大なる結節強さを有しそして糸形成性物質はN, N-ジメチルホルムアミド中で24重量多溶液として均質には溶解しない、上記糸及び繊維を製造する方法に於て、対応するアクリルニトリル共重合体の混合物を非プロトン溶剤中で混濁紡糸液に溶かし、紡糸使得られ、なお溶剤を含有する糸を水及び溶剤を含有する浴中で40乃至90℃の温度でファクター1:1乃至1:2.5の程度まで延伸し、引き続きの洗浄及び仕上に於て収縮率1.5多までにし、次に糸を更に収縮することなしに好ましくは150℃以下の温度で乾燥しそして引き続き120乃至180℃の加熱機の作用下1:1.2乃至1:4の延伸に付し、その糸の全延伸は1:1.5乃至1:4であるべきであることを特徴

(3)

の程度まで得られる。併しこの様にして製造した高収縮繊維は大なる脆性を有し、このことは繊維を更に加工する場合著しい困難に導き、それによつて低下した使用能力に導く。更にこのアクリル繊維は難燃性を有しない。

更にアクリルニトリルの共重合体から糸は塩化ビニル-又は塩化ビニリデン-成分の含有率が増大するにつれて著しく増大せる収縮率を示すことは公知である。この様な共重合体成分は糸及び繊維に難燃性を与えることができるから、この様な共重合体からなる繊維の使用能力を改善する試みは欠けていなかった。

例えば、例えばアクリルニトリル60多及び塩化ビニル40多を含有する重合体からなり、30多より高い収縮率及び良好な結節強さを有する繊維が公知である。併しこの様な共重合体からなるこの繊維の大なる欠点は、収縮率は低く過ぎる耐熱性並びに収縮後に就ての処理温度の非常に著しい依存性を有することにある。この様な糸は例えば沸とう水中での処理により収

(5)

とする上記製造法。

5. 湿式延伸が1:1.2乃至1:1.7、表面温度130乃至150℃の接触加熱機での後延伸が1:1.5乃至1:2.3及び全延伸が1:2乃至1:3である、特許請求の範囲才4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高い収縮率のほかに特に低い脆性を有する難燃性アクリル糸又は繊維並びにその製造に関する。この場合この糸又は繊維の糸形成性物質は、紡糸に使用される非プロトン溶剤中で均質な溶液を形成しないが併し又分解しない、種々なアクリルニトリル共重合体の混合物からなる。

高い収縮率を有するアクリル繊維を製造することは公知である。ドイツ特許出願公開第2532120号には例えばこの様な方法が記載されている。そのあとこの様な高収縮糸はなお延伸してない紡糸の飽和蒸気固定及び引き続きの延伸によりファクター1:3.5乃至1:5.0

(4)

縮すれば、液からの熱処理は僅かに高い温度で既に別の強い収縮に導く。約150℃の温度に於て収縮は一般に繊維構造がもはや認められない様に大きい。例えばこの様な糸又は繊維をカーベットの製造に利用することは不可能である。何となればカーベットは背面被覆の実施に必要温度に耐えられないからである。

アクリルニトリル-塩化ビニル/塩化ビニリデン-共重合体からなるこの様な糸の繊維工業上の使用能力の改善は、一万の成分が著しくポリアクリルニトリルからなりそして他方の成分が主としてポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニリデンからなる種々のアクリルニトリル共重合体の混合物の使用により可能である。この様な混合物の使用により、アクリルニトリル-ビニル-ビニルハロゲン化物-共重合体からなる糸の欠点例えば150℃以下の粘着温度、低い熱安定性、慣用の溶剤等に対する感受性を低下することが可能である。アクリル繊維を製造するための種々な共重合体の混合物のこの使用の場合、

(6)

同時にこの様な繊維の収縮傾向が明かに低下することが認められる。

併し種々なアクリルニトリル共重合体からなる紡糸液を製造する場合共重合体の非相溶性と呼ばれる困難が生ずる。即ち例えば種々な共重合体を個別的にジメチルホルムアミドに溶解すれば、両共重合体紡糸液の混合の場合しばしば混濁又はそれどころか分解が生ずる。長期間、紡糸液に於ける共重合体のこの様な非相溶性は、この液から得た糸及び繊維の品質に不利な結果を与えるであろうと云う見解が在った。文献からこの非相溶性を例えば可溶性共重合体の添加により（ドイツ特許出願公告公報才1279889号）、グラフト重合体の使用により（米国特許明細書才2763651号）又は選択せる共重合体組成の一定の混合範囲の選択により並びに重合条件の特別な態様により（ドイツ特許出願公告公報才1569153号）克服し得る如きたぐさんの提案を引用することができる。

この様にして得られる糸及び繊維は、共重合

(7)

合体から、低い温度に於て高い収縮率により優れておりそして更に収縮形成温度以上の温度範囲例えば140-190℃の温度範囲で大体に於て追加的収縮をも早や示さないそして難燃性物品の製造に通じている難燃性糸及び繊維を製造する課題が在った。

驚くべきことに本発明者は、種々な組成の少くとも2種のアクリルニトリル共重合体——そのうち少くとも一つはハロゲンを含有する——を相互に溶液から紡糸し、その場合重合体を使用せる溶剤に於ては相互には相溶性でないなら、上記の様に幅広い性質を有する糸及び繊維を製造することができることを見出した。この糸及び繊維の糸形成性物質は、アクリルニトリル単位少くとも80重量%及びアクリルニトリルと共重合し得る他の単位0.3乃至20重量%から構成されているアクリルニトリル共重合体A 20乃至70重量%及びアクリルニトリル単位50乃至75重量%、塩化ビニル-及び/又は塩化ビニリデン単位25乃至45重量%及びアクリ

(9)

体及び混合比の適当な選択の組合その性質に於てポリアクリルニトリル系の性質に近づく。この様な糸は例えば再び高い熔融温度及び低い溶剤感受性を有することができるが併し又その収縮価も低い。

最近の何年か、相互に非相溶性なアクリルニトリル共重合体を溶液から紡糸することも可能であることが判明した。例えばドイツ特許出願公開公報才2340463号に二種のアクリルニトリル-塩化ビニリデン-共重合体からなる非難燃性繊維が記載されているが、併しこれは低い収縮率のみを有する。同様なことはドイツ特許出願公開公報才1669566号により糸形成性重合体混合物からなり、その好ましくはこの混合物の90%より多いポリアクリルニトリルからなりそして10%より少ないポリ塩化ビニル又は対応する共重合体からなる糸に就ても云える。この場合も低い収縮価のみを示す糸及び繊維が得られる。

要するに相変わらず、アクリルニトリル共重

(8)

ルニトリルと共重合し得る他の単位0乃至5重量%から構成されているアクリルニトリル共重合体B 80乃至30重量%からなる混合物からなる。本発明による糸及び繊維は20%以上の高蒸発収縮率及び100%/texより大なる結節強さにより優れている。糸形成性物質はN, N-ジメチルホルムアミド中で24重量%溶液として均質には溶解しない。

共重合体A及びBの混合は重量比40:60乃至60:40である糸及び繊維が好ましい。

好ましくは本発明による糸及び繊維は30%より高い蒸発収縮率及び12又はそれどころか150%/texより高い結節強さを有する。本発明による糸及び繊維の殊に好都合な性質は、収縮価は収縮温度の僅かな依存性のみを示すことに在る。本発明による糸又は繊維の場合例えば110℃の飽和蒸気による熱処理により収縮を生ぜしめるが併し糸を次の加工段階に於て例えば120又は140℃の温度に付せば、収縮激起温度より高い温度により生ぜしめられる追加

(10)



的収縮は非常に僅かである。それとは反対に比較し得るハロゲン含有率を有する均質共重合体からなる繊維は、繊維構造の完全な分解にまで導き得る様な温度上昇に於て著しく増大せる収縮値を示す。

この場合アクリルニトリル共重合体A及びBはアクリルニトリル単位からそして共重合体Bの場合追加的に塩化ビニル-及び/又は塩化ビニリデン単位から構成されておりそして更にアクリルニトリルと共重合し得る他の単位を有すべきである。この場合アクリルニトリルの適当な共単量体としては例えば次のものが挙げられる：アクリル-、 α -クロルアクリル-及びメタクリル酸若しくはそれらのエステル又はアミド例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸メチルエステル、アクリルアミド、メタクリルニトリル、ビニルケトン例えばメチルビニルケトン及びビニルカルボキシレート例えば酢酸ビニル、ビニル基を含有する他の化合物例えばビニルスルホン酸、アリル-及びメタリルスルホン酸、

エチレン- α , β -ジカルボン酸及びその無水物又は誘導体、スチレン、ビニル置換オ三複素環式アミン例えばビニルピリジン及びビニルイミダゾール並びにビニルハロゲン化合物例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等。共重合体Bを製造するためのアクリルニトリルと共重合し得る他の単量体の場合本発明により塩化ビニル及び塩化ビニリデンが除外される。

「均質には溶解しない」とは、混合途中で使用される共重合体の不相溶性の意味である。重合体のこの不相溶性は対応する溶媒の濃度において肉眼で既に認めることができる。個々の共重合体の不相溶性を段階づけるための定量的説明は分光測光法によつてのみ可能である。適当な測定法はH, N-ジメチルホルムアミド中共重合体混合物又はこれから製造した繊維の2.2%溶液の製造からなる。この溶液をベックマン社の分光測光器DB-GTを用いて1cmガラスキューベット中で空気に対して測定し、その吸収率(測定範囲0乃至2A)は0.50mmで測定さ

03

れる。この方法により得られる、対応する測定値を例中で示す。選択せる測定条件下、吸収値>0.20が認められる限り夫々の場合に於ける不相溶性若しくはも早や均質でない溶液が存在している。

本発明による糸及び繊維の製造に必要な紡糸法は、ポリアクリロニトリル若しくは対応する共重合体から高収縮繊維の従来公知な製法と著しく異なっている。即ち本発明者は、本発明による高収縮糸はその製造の際、例えばドイツ特許出願公開公報第2552120号に記載せる如き、乾燥前又は乾燥後のスチームセットを必要としないことを見出した。これによつて本製法は著しく簡素化される。

高収縮糸及び繊維にこの新規な方法は、主として次の操作段階からなる：二種の、溶液に不相溶性なアクリルニトリルA及びBの共重合体を所望の割合で混合する。この混合物を流注式釜中で非プロトン溶剤殊にジメチルホルムアミド又はジメチアセトアミドに溶解して普通の濃

04

度の紡糸液とする。この様な紡糸液の普通の濃度は一般に20重量%以上であり、次の例に於ては夫々24重量%溶液が使用される。共重合体の混合物からの紡糸液の製造は個別的共重合体を先づ別々に溶解し、次にこの溶液を動的又は静的混合器を用いて混合して所望の配合物とする様に行うこともできる。

この方法で製造した溶液を普通の脱気及び安全ろ過の後紡糸ポンプを用いて紡糸口金を通して圧する。この場合紡糸液を紡糸口金に当たため直すのが有利である。次に口金による糸形成は、使用せる紡糸法次第で乾式紡糸法の場合周囲のガス空間若しくは通例水のほかに幾百分率の使用溶剤を含有する水性懸濁液に溶剤分子部分の拡散により行われる。

通例を約50百分率の重合体溶剤を含有する、新鮮に紡糸した糸を紡糸浴又は乾式紡糸法の場合加熱セクション中での固化使役延伸に付す。好ましくは水のほかに多量の溶剤を含有する延伸浴は、40-90°Cの温度を有すべきである。

03

04

糸はこの中に1:1乃至1:2.5好ましくは1:1.2乃至1:1.7の比で延伸する。この延伸に引き続いて普通の洗浄及び表面活性剤による糸の仕上、いわゆる仕上が行われる。この場合、この洗浄-及び仕上処理中僅かな程度まで糸を収縮させるのが有利である。15%までの収縮が有利であることが判明した。これに引き続いて糸を更に収縮することなしに好ましくは150℃以下の温度で乾燥しそして引き続いて加熱装置の作用下1:1.2乃至1:4好ましくは1:1.5乃至1:2.3の倍延伸に付する。全延伸即ち圓式延伸及び倍延伸の効果は1:1.5乃至1:4好ましくは1:2乃至1:3の範囲であるべきである。

倍延伸は乾燥せる糸に蒸気を作用させることなしに行われる。殊にいわゆる接触加熱延伸の使用が有利であることが判つた。加熱器温度は120乃至180℃好ましくは130乃至150℃であるべきである。

この様にして処理せる糸及び繊維は次に普通

の別の処理手段例えば機械的けん縮、ステープルファイバーへの切断等に付すことができる。

得られる糸若しくは繊維はハロゲン含有するために難燃性である。これらは、高い収縮率、非常に低い脆性及び非常に良好な耐熱性で優れている。本発明による繊維は、普通に収縮せる繊維と混合して、殊に高い嵩を有することができ、撚糸を与える。本発明による高収縮繊維の防災効果は、繊維混合物の場合特にこの混合物の非収縮繊維も相応して難燃性である場合に得られる。

次の例により本発明を説明する。特記しない限り量及び百分率の記載は重量単位に關する。

例 1乃至14

以下に記載せる例に於て次の共重合体を使用する。

表 1

共重合体記号	重合体組成
a	94.3% アクリルニトリル 6% アリールジメチルエステル、 0.7% Na-メタリルスルホネート、
b	57% アクリルニトリル、 40% 塩化ビニリデン、 3% Na-メタリルスルホネート、
c	80% アクリルニトリル、 15% 塩化ビニリデン、 3% アクリルジメチルエステル、 2% ナトリウムメタリルスルホネート、
d	67% アクリルニトリル、 30% 塩化ビニリデン、 3% Na-メタリルスルホネート、
e	72% アクリルニトリル、 25% 塩化ビニリデン、 3% Na-メタリルスルホネート

これら共重合体を単独にそして混合してN、N-ジメチルホルムアミド若しくはN、N-ジメ

チルアセトアミドに溶解して24%溶液とする。この様にして製造した夫々の溶液を60℃に加熱しそして紡糸ポンプを用いて孔径80μmの、300個の孔を有する紡糸口金を通して水49%及びジメチルホルムアミド51%からなる凝固浴に紡糸する。凝固浴の温度は69℃である。得られる紡糸トウを13m/分で口金から引取りそして延伸浴中で1:1.45の比で延伸する。延伸浴の組成はジメチルホルムアミド64%及び水36%であり、温度は80℃である。この様にして延伸したトウを引き続いて別の浴中で公知方法により洗浄しそして仕上げるが、この方法に於て全部で収縮率10%が生ずる。引き続いてトウをドラム乾燥器でそれ以上の収縮なしに135℃で乾燥する。

引き続いての倍延伸が1:1.8の比で行われる。この場合トウを接触温度135℃を有する加熱器と接触させる。これに引き続いてトウの単独フィラメントを公知の方法でスタッフア-ボックスでけん縮しそして引き続いてステープ

ルファイバーに切断する。

個別的な例に於て実施される変更並びに紡糸液及び得られる糸の測定値を以下に於て示す。

表2から明かな様に、選択せる紡糸条件に於て純共重合体からも高い蒸発収縮値を示す糸を得ることが可能である。併しこの様な糸の結節強さは非常に低い。それ故この様な糸は加工性が非常に悪い。これに対し溶液に於て相溶性でない(紡糸液の収収 >0.2)共重合体からなる混合物を使用する場合、常に 1.0 CH/tex としてそれどころかしばしば 1.2 CH/tex より大きい結節強さが認められる。混合比 $40:60$ 乃至 $60:40$ の混合比の場合 CH/tex 及びそれ以上の結節強ささえも得ることができる。

08

表 2

例 番 号	使用共重合体	混 合 比	紡糸液の収収	濃 度 d tex	引裂強さ cm/tex	伸 び %	結節強さ cm/tex	蒸 発 収 縮 率 %
1 (対照)	a	100	0.06	10	16	20	8	39
2 (対照)	b	100	0.12	9	14	17	9	40
3 (対照)	c	100	0.10	10	13	17	< 5	37
4	a/b	70:30	>0.2	9	16	20	12	39
5	a/b	60:40	>0.2	9	16	25	14	41
6	a/b	50:50	>0.2	9	17	30	17	41
7	a/b	40:60	>0.2	9	16	30	16	41
8	a/b	30:70	>0.2	9	17	35	15	41
9	a/b	20:80	>0.2	14	16	32	15	41
10 (対照)	a/c	50:50	0.10	10	15	11	< 5	35
11	b/c	50:50	>0.2	10	12	12	12	35
12	a/d	50:50	>0.2	15	18	22	17	37
13	a/e	50:50	>0.2	17	19	41	18	39
14	a/b	50:50	>0.2	9	15	30	14	39

例14の場合結節としてB、N-ジメチルアセトアミドをB、N-ジメチルホルムアミドの代りに使用する。

60

例 15

例6の繊維を綿糸に紡糸しそしてパイル重量85.0g/m²の織カーベットに加工する。この織カーベットをDINオ54352号により燃焼性に就て試験する。得られる測定値を表5に於て示す。

燃焼時間 (秒)	印 (250mm)	損傷範囲 (mm × mm)	燃焼時間 (秒)
5	通しない	70×20	0
15	"	110×30	0
30	"	140×30	0
60	"	162×30	0

この材料からなるカーベットはDIN規格の要求に合ひ、これは燃焼し難い。

例 16 - 30

例1乃至14によりジメチルホルムアミド中1:1の比での共重合体A及びBの24号紡糸

液を製造しそして孔径80μmの、300個の孔を有する紡糸口金を通してジメチルホルムアミド51g及び水49gを含有する凝固浴に注入する。凝固浴の温度は70℃である。糸を135m/分の速度で凝固浴から引取りそしてジメチルホルムアミド64g及び水36gを含有する延伸浴中で延伸する。引き続いて水中で部分的収縮下洗浄し、仕上げ、ゴダット上で乾燥しそして接触加熱器上で延伸する。湿式延伸、延伸-及び洗浄浴の温度、湿式収縮、後延伸、後延伸の場合の接触加熱器の温度並びに全延伸を変える。正確な値は表4に示す。この表は、又この様にして得られた糸の煮沸収縮値並びに選ばれた幾つかの場合この糸の結節強さも示している。例16乃至30の成果は、本発明による方法の場合湿式延伸並びに後延伸にとつて最適な範囲を与えることとして特に後延伸の場合の加熱器の温度は煮沸収縮の大きさ及び部分結節強さへの著しい影響を有すると云うことを示す。

表 4

例 番 号	湿潤延伸延伸比	延伸及び洗浄温度 ℃	湿潤収縮率 %	後 延 伸		全延伸延伸比	煮沸収縮率 %	結節強さ cN/tex
				延 伸 比	温 度 ℃			
16	1:1	80-90	0	1:2.44	150	1:2.44	36	
17	1:1	50	0	1:2.44	135	1:2.44	37	14
18	1:1.13	80-90	4.6	1:2.28	150	1:2.44	38	
19	1:1.42	80-90	9.4	1:1.90	150	1:2.44	40	17
20	1:1.87	80-90	7.9	1:1.42	150	1:2.44	31	
21	1:1.87	50	7.9	1:1.42	135	1:2.44	28	
22	1:2.44	80-90	9.1	1:1.10	150	1:2.44	12	
23	1:1.42	80-90	9.4	1:1.44	150	1:1.85	32	
24	1:1.42	80-90	9.4	1:1.67	150	1:2.15	39	16
25	1:1.42	80-90	9.4	1:2.13	150	1:2.74	39	18
26	1:1.42	50	9.4	1:2.13	135	1:2.74	36	
27	1:1.42	80-90	9.4	1:2.59	150	1:3.33	34	
28	1:1.42	80-90	9.4	1:1.90	135	1:2.44	42	17
29	1:1.42	80-90	9.4	1:1.90	150	1:2.44	42	16
30	1:1.42	80-90	9.4	1:1.90	180	1:2.44	33	15

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

[Home](#)[Quick](#)[Advanced](#)[Pat Num](#)[Help](#)[Bottom](#)[View Cart](#)[Add to Cart](#)[Images](#)

(1 of 1)

United States Patent

4,383,086

Fester , et al.

May 10, 1983

Filaments and fibers of acrylonitrile copolymer mixtures

Abstract

The invention relates to flame-retarding filaments and fibers and a process for the manufacture thereof. The filament-forming substance is a mixture of from 20 to 70 weight % of an acrylonitrile copolymer A containing at least 80 weight % of acrylonitrile units and from 0.3 to 20 weight % of other units copolymerizable with acrylonitrile, and from 80 to 30 weight % of an acrylonitrile copolymer B containing from 50 to 75 weight % of acrylonitrile units, from 25 to 45 weight % of vinyl chloride and/or vinylidene chloride units and from 0 to 5 weight % of other units copolymerizable with acrylonitrile. The filaments and fibers have a boil-off shrinkage of at least 20% and a knot strength of at least 10 cN/tex and are obtained by spinning the turbid solutions of the copolymer mixture, which however do not separate into components, in an aprotic solvent, and drawing of the filaments in a moderate ratio.

Inventors: Fester; Walter (Konigstein, DE); Huber; Bernd (Hofheim am Taunus, DE); Schmidt; Gerhard (Bad Soden am Taunus, DE)

Assignee: Hoechst Aktiengesellschaft (Frankfurt am Main, DE)

Appl. No.: 154488

Filed: May 29, 1980

Foreign Application Priority Data

Jun 02, 1979 [DE]

2922667

Current U.S. Class:

525/238 ; 264/182; 264/206; 264/210.7; 525/931

Field of Search:

264/182,206,210.7 525/201,203,198,931,238

References Cited [Referenced By]

U.S. Patent Documents

3404204

October 1968

Nakagawa et al.

3814739

June 1974

Takeda

3846226

November 1974

Smithey

<u>3963790</u>	June 1976	Couchoud
<u>4036803</u>	July 1977	Kobashi et al.
<u>4081498</u>	March 1978	Mavanci
<u>4223108</u>	September 1980	Cazzavo et al.
<u>4226824</u>	October 1980	Cazzavo et al.
<u>4256684</u>	March 1981	Achard et al.
<u>4287148</u>	September 1981	Cazzavo et al.

Foreign Patent Documents

1509804	Jan., 1968	FR
2228869	Jun., 1974	FR
1059385	Feb., 1967	GB

Primary Examiner: Woo; Jay H.

Attorney, Agent or Firm: Curtis, Morris & Safford

Claims

What is claimed is:

1. A filament or fiber of mixtures of two acrylonitrile copolymers, wherein the filament-forming substance consists of a mixture of from 20 to 70 weight % of an acrylonitrile copolymer A containing at least 80 weight % of acrylonitrile units and from 0.3 to 20 weight % of other units copolymerizable with acrylonitrile, and from 80 to 30 weight % of an acrylonitrile copolymer B containing from 50 to 75 weight % of acrylonitrile units, from 25 to 45 weight % of vinyl chloride and/or vinylidene chloride units and from 0 to 5 weight % of other units copolymerizable with acrylonitrile; the filaments having a boil-off shrinkage of 20% and more and a knot strength of more than 10 cN/tex, and the filament-forming substance of A and B not being homogeneously soluble as a 24% solution in N,N-dimethyl formamide.
2. The filaments and fibers as claimed in claim 1, wherein the filament-forming substance is a mixture of copolymers A and B in a weight ratio of from 40:60 to 60:40.
3. The filaments and fibers as claimed in claims 1 or 2 having a boil-off shrinkage of more than 30% and a knot strength of more than 12 cN/tex.

Description

The invention provides flame-retarding acrylic filaments and fibers which in addition to high shrinkage are distinguished especially by low brittleness, and a process for the manufacture thereof. The filament-forming substance of these filaments and fibers is a mixture of different acrylonitrile copolymers which, although they do not form a homogeneous solution in aprotic solvents used for spinning, these solutions do not separate into components, either.

Manufacture of acrylic fibers having high shrinkage values is state of the art. A corresponding process is for example described in German Offenlegungsschrift No. 25,32,120, according to which such high-shrinkage filaments are obtained by saturated steam-setting of the filament spun but not yet drawn, and subsequent drawing by the factor of 1:3.5 to 1:5.0. However, high shrinkage fibers so obtained are very brittle, which causes considerable trouble on processing of

the fibers and thus reduced performance characteristics. Moreover, these acrylic fibers have no flame-retarding properties.

It is furthermore known that the shrinkage values of acrylonitrile copolymer filaments rise with increasing content of vinyl chloride or vinylidene chloride components. Since such comonomer components can impart flame-retarding properties to the filaments and fibers, attempts have been made to improve the performance characteristics of fibers made from such copolymers.

For example, fibers are known which consist of a polymer containing 60% of acrylonitrile and 40% of vinyl chloride, which have a shrinkage of more than 30% and a good knot strength. The decisive disadvantages of these fibers on the basis of such copolymers are the insufficient heat resistance thereof and the considerable dependence of their shrinkage values on the temperature of treatment. When these filaments are shrunk for example by treatment in boiling water, a subsequent heat treatment causes further heavy shrinkage even at moderately elevated temperatures, and at a temperature around 150.degree. C. the shrinkage has generally attained a degree where the fiber structure cannot be identified any more. Of course, such filaments or fibers cannot be used any more for the manufacture of carpets, for example, because they do not resist to the temperatures required for the coating of the back.

The textile-technological performance characteristics of such fibers of acrylonitrile/vinyl chloride or acrylonitrile/vinylidene chloride copolymers can be improved by using mixtures of different acrylonitrile copolymers, where one of the components consists substantially of polyacrylonitrile and the other of polyvinyl chloride or polyvinylidene chloride. Use of such mixture allows to reduce the disadvantages of filaments of acrylonitrile/vinyl halide copolymers, that is, bonding temperatures of below 150.degree. C., insufficient thermostability, sensitivity of usual solvents. Simultaneously, when using such mixtures of different copolymers for the manufacture of acrylic fibers, a considerably reduced tendency to shrinkage of these fibers is observed.

However, when preparing spinning solutions of different acrylonitrile copolymers, a further problem arises which is defined as incompatibility of the copolymers. For example, when the diverse copolymers are dissolved individually in dimethyl formamide, and the two copolymer spinning solutions are intermixed subsequently, turbidity or even separation into the components occurs. For a long time the general opinion was that this incompatibility of the copolymers in the spinning solution would inevitably have a noxious influence on the quality of fibers and filaments manufactured from this solution. A large number of proposals to overcome this incompatibility have therefore been made in the literature, for example by addition of solubilizing copolymers (German Auslegeschrift No. 12,79,889), use of graft polymers (U.S. Pat. No. 27,63,631), choice of defined mixing ranges of selected copolymer compositions, or of special polymerization conditions (German Auslegeschrift No. 15,69,153).

The properties of filaments and fibers so obtained may come near to those of polyacrylonitrile filaments when the copolymers and the mixing ratio are suitably chosen. For example, such filaments may have again elevated softening temperatures and reduced sensitivity to solvents, but on the other hand their shrinkage values are low.

Of recent years, however, it has been realized that acrylonitriles incompatible with each other can be spun from solutions. German Offenlegungsschrift No. 23,40,463 describes for example non-flammable fibers consisting of two acrylonitrile/vinylidene chloride copolymers, which, however, have low shrinkage values. This is valid, too, for filaments which according to German Offenlegungsschrift No. 16,69,566 consist of a filament-forming polymer mixture containing preferably more than 90% of polyacrylonitrile and less than 10% of polyvinyl chloride or a corresponding copolymer. Also in this case, filaments and fibers are obtained the shrinkage values of which are low.

It was therefore still the object of this invention to provide flame-retarding filaments and fibers of acrylonitrile copolymers which are distinguished by high shrinkage at low brittleness, which do not continue to shrink substantially in a temperature range above the shrinkage-producing temperature, for example a range of from 140.degree. to 190.degree. C., and which are suitable for the manufacture of flame-retarding articles.

In accordance with the invention, there has been surprisingly found that filaments and fibers having the intended broad range of properties are attained by spinning together from one solution at least two acrylonitrile copolymers of different composition, one of which at least contains halogen; the polymers being incompatible with one another in the solvents used. The filament-forming substance of these filaments and fibers consists of a mixture of from 20 to 70 weight % of an acrylonitrile copolymer A containing at least 80 weight % of acrylonitrile units and from 0.3 to 20 weight % of other units copolymerizable with acrylonitrile, and from 80 to 30 weight % of an acrylonitrile copolymer B containing from 50 to 75 weight % of acrylonitrile units, from 25 to 45 weight % of vinyl chloride and/or vinylidene chloride units and from 0 to 5 weight % of other units copolymerizable with acrylonitrile. The filaments and fibers of the invention are distinguished by a boil-off shrinkage of 20% and more, and a knot strength of more than 10 cN/tex. The filament-forming substance is not homogeneously soluble as a 24% solution in N,N-dimethyl formamide.

Preferred are filaments and fibers where the mixture of copolymers A and B is in a weight range of from 40:60 to 60:40.

Preferably, the filaments and fibers of the invention have a boil-off shrinkage of more than 30% and knot strength of more than 12 or even more than 15 cN/tex. An especially favorable property of the filaments and fibers of the invention resides in the fact that the shrinkage value depends on the shrinkage temperature to a small extent only. When, for example, shrinkage of the filaments and fibers according to the invention is produced by saturated steam at 110.degree. C. and the filaments are subjected to temperatures of, for example, 120.degree. or 140.degree. C. in a subsequent processing step, the additional shrinkage due to the temperature which is superior to that producing the shrinkage is rather insignificant. In contrast thereto, the shrinkage values of fibers of a homogeneous copolymer having a comparable halogen content increase considerably on such temperature rise, so that complete destruction of the fiber structure may be the result in certain cases.

The acrylonitrile copolymers A and B should consist of acrylonitrile units and, in the case of the copolymer B, of vinyl chloride and/or vinylidene chloride units in addition, and contain further units copolymerizable with acrylonitrile.

Suitable comonomers of acrylonitrile are for example acrylic, alpha-chloroacrylic or methacrylic acid or the esters or amides thereof, such as methylmethacrylate, acrylic acid methyl ester, acrylamide, methacrylonitrile; vinyl ketones such as methylvinylketone; vinyl carboxylates such as vinyl acetate; other compounds containing the vinyl group such as vinylsulfonic acid, allyl- or methallylsulfonic acid; ethylene-alpha, beta-dicarboxylic acids and the anhydrides or derivatives thereof; styrenes; vinyl-substituted tertiary heterocyclic amines such as vinyl pyridines or vinyl imidazoles; or vinyl halogen compounds such as vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyl bromide etc.

In accordance with the invention, vinyl chloride and vinylidene chloride are excluded in the case of the other monomers copolymerizable with acrylonitrile used for preparing the copolymer B.

By "not homogeneously soluble", there is to be understood incompatibility of the copolymers used in the mixture, which incompatibility is recognized with an unaided eye already by the

turbidity of the corresponding solutions. Quantitative evidence on the degree of incompatibility of diverse copolymers is obtained by spectrophotometric methods only. A suitable determination method is the following: a 24% solution of the copolymer mixture or the fibers manufactured therefrom in N,N-dimethyl formamide is prepared, which solution is measured in a 1 cm glass cuvette by means of the spectrophotometer DB-GT of Messrs. Beckman against air; the absorption (measuring range 0 to 2 A) being determined at 850 nm. Data obtained according to this measuring method are indicated in the Examples. Under these measuring conditions, incompatibility or inhomogeneous solution is present in each case where an absorption of more than 0.20 is stated.

The spinning process required for the manufacture of the filaments and fibers of the invention differs considerably from the hitherto known processes for the manufacture of high-shrinkage fibers of acrylonitrile or the corresponding copolymers. For, it has been found that the high-shrinkage filaments of the invention require no steam-setting as described for example in German Offenlegungsschrift No. 25,32,120 before or after the drying. Thus, the manufacturing process is considerably simplified.

This novel process for obtaining high-shrinkage filaments and fibers consists substantially of the following operational steps: Two copolymers of acrylonitrile A and B incompatible in solution are mixed in the intended ratio, and in a vessel provided with agitator this mixture is dissolved in an aprotic solvent, preferably dimethyl formamide or dimethyl acetamide, to form a spinning solution of usual concentration. Such spinning solutions have generally a concentration of above 20 weight %; in the Examples, a 24% solution was used in each case. Alternatively, the spinning solution may be prepared from the mixture of the copolymers in the following manner: the individual copolymers are first dissolved separately, and these solutions are then blended by means of a dynamic or static mixer to form the intended composition.

After the usual degassing and safety filtration, a solution prepared in the above manner is forced through spinnerets by means of a spinning pump. It is advantageous to heat the spinning solution to an elevated temperature prior to spinning. Depending on the spinning process chosen, filament formation occurs by diffusion of part of the solvent molecules either in the gas environment (in the case of dry spinning) or in the aqueous coagulation bath which in addition to water contains usually a considerable percentage of the solvent used.

After solidification in the spinning bath (or in the heater channel in dry spinning), the freshly spun filaments containing generally a considerable amount of the polymer solvent are subjected to a wet drawing. The drawing bath containing preferably a large amount of solvent in addition to water should have a temperature of from 40.degree. to 90.degree. C. The filaments are drawn therein in a ratio of from 1:1 to 1:2.5, preferably 1:1.2 to 1:1.7, and subsequently, as usual, washed and treated with surfactants, that is, finished. It is advantageous to allow shrinkage of the filaments to a small extent, preferably up to 15%, during this washing and finishing. Subsequently, the filaments are dried at temperatures of preferably below 150.degree. C. without allowing further shrinkage, and then after-drawn in a ratio of from 1:1.2 to 1:4, preferably 1:1.5 to 1:2.3 by means of a heater. The total drawing ratio, that is, of wet drawing and after-drawing, should be from 1:1.5 to 1:4, preferably 1:2 to 1:3.

After-drawing is carried out without applying steam to the dried filaments. Especially suitable is the use of contact heater zones; and the heater temperatures should be from 120.degree. to 180.degree. C., preferably 130.degree. to 150.degree. C.

The filaments and fibers so treated may then be further processed, for example crimped mechanically, cut into staple fibers, etc.

Due to their halogen content, the filaments or fibers obtained are flame-retarding. They are

distinguished by high shrinkage, very low brittleness degree and a good thermostability. Blended with fibers of normal shrinkage, fibers of the invention give yarns having especially high bulk. The flame-proofing effect of the high-shrinkage fibers of the invention is maintained in fiber mixtures especially in the case where the non-shrinking fibers of such a blend are correspondingly flame-retarding, too.

The following examples illustrate the invention; amounts and percentages being by weight unless otherwise stated.

EXAMPLES 1 TO 14

In these Examples, the following copolymers were used:

TABLE 1 _____ Copolymer Polymer composition

_____ a 94.3% acrylonitrile, 6% acrylic acid methyl ester, 0.7% Na--methallyl sulfonate, b 57% acrylonitrile 40% vinylidene chloride, 3% Na--methallyl sulfonate, c 80% acrylonitrile, 15% vinylidene chloride, 3% acrylic acid methyl ester, 2% sodium methallyl sulfonate, d 67% acrylonitrile, 30% vinylidene chloride, 3% Na--methallyl sulfonate, e 72% acrylonitrile, 25% vinylidene chloride, 3% Na--methallyl sulfonate. _____

These copolymers were dissolved individually and as mixtures in N,N-dimethyl formamide or N,N-dimethyl acetamide to form 24% solutions. Each solution so obtained was heated to 60.degree. C., and spun with the aid of a spinning pump through a spinneret having 300 holes of a hole diameter of 80 .mu.m into a coagulation bath containing 49% of water and 51% of dimethyl formamide, and having a temperature of 69.degree. C. The tow so obtained was withdrawn from the spinneret at a speed of 13 m/min, and drawn in a drawing bath in a ratio of 1:1.45. The drawing bath consisted of 64% of dimethyl formamide and 36% of water, the temperature was 80.degree. C. The tow so drawn was subsequently washed and finished in further baths according to known methods, while allowing a total shrinkage of 10% in these process steps. Subsequently, the tow was dried at 135.degree. C. in a drum dryer without allowing any further shrinkage.

After-drawing was then carried out in a ratio of 1:1.8 by contacting the tow with a heater having a surface temperature of 135.degree. C. Subsequently, the monofilaments of the tow were crimped in a stuffer box in known manner and then cut into staple fibers.

The alterations of data of the individual Examples, the measuring values of spinning solutions and filaments manufactured are listed in the following Table 2. As this Table shows, the spinning conditions chosen allow manufacture of filaments having a high shrinkage at the boil even from pure copolymers. However, the knot strength of such filaments is very low. When using mixtures of copolymers incompatible in solution (absorption of the spinning solution greater than 0.2) knot strength values were obtained which are superior to 10 cN/tex, often even superior to 12 cN/tex. In the case of a mixing ratio of 40:60 to 60:40, a knot strength of 15 cN/tex and more can be obtained.

TABLE 2 _____ Absorption Tensile Example
Copolymers Mixing of spinning Titer stress Elongation Knot strength Boil-off No. used ratio
solution dtex cN/tex % cN/tex shrinkage _____

1 a	100	0.06	10	16	20	8	39	(comp.)	2 b	100	0.12	9	14	17	9	40	(comp.)	3 c	100	0.10	10	13	17	<5
37	(comp.)	4 a/b	70:30	>0.2	9	16	20	12	39	5 a/b	60:40	>0.2	9	16	25	14	41	6 a/b	50:50	>0.2	9	17		
30	17	41	7 a/b	40:60	>0.2	9	16	30	16	41	8 a/b	30:70	>0.2	9	17	35	15	41	9 a/b	20:80	>0.2	14	16	
32	15	41	10 a/c	50:50	0.10	10	15	11	<5	35	(comp.)	11 b/c	50:50	>0.2	10	12	12	12	35	12 a/d				
50:50	>0.2	15	18	22	17	37	13 a/e	50:50	>0.2	17	19	41	18	39	14 a/b	50:50	>0.2	9	15	30	14	39		

_____ In Example 14, N,N--dimethylacetic amide was used as solvent instead of N,N--dimethylformamide

EXAMPLE 15

Fibers of Example 6 were spun to form a yarn and processed to a woven carpet having a pile weight of 850 g/m². This carpet was tested for flammability according to German Industrial Standard DIN 54332. The values obtained are listed in the following Table 3.

TABLE 3 _____ Exposure time mark area damaged combustion time sec
250 mm mm .times. mm sec _____ 5 not attained 70 .times. 20 0 15 "
110 .times. 30 0 30 " 145 .times. 30 0 60 " 162 .times. 30 0 _____

A carpet manufactured from this material corresponds to the requirements of the above Standard, it is flame-retarding.

EXAMPLES 16 TO 30

According to Examples 1 to 14, a 24% spinning solution in dimethyl formamide was prepared with the use of copolymers A and B in a ratio of 1:1, and the solutions were forced through a spinneret having 300 holes of a hole diameter of 80 .mu.m into a coagulation bath containing 51% of dimethyl formamide and 49% of water, and having a temperature of 70.degree. C. The filaments were drawn off from the coagulation bath at a speed of 13.5 m/min, and drawn in a drawing bath containing 64% of dimethyl formamide and 36% of water. Subsequently, they were washed in water while allowing partial shrinkage, finished, dried on godets, and drawn on a contact heater. Wet drawing, temperature of drawing and washing baths, wet shrinkage, after-drawing and total drawing ratio were altered in each case. The data are listed in the Table 4, which Table indicates also the values of shrinkage at the boil of the filaments so obtained, and selected knot strength data of these filaments.

The results of Examples 16 to 30 prove that there is an optimal range for the values of wet drawing and of after-drawing, and that especially the temperature of the heater used for after-drawing has a considerable influence on the shrinkage at the boil and, possibly, on the knot strength, too.

TABLE 4 _____ Drawing and After-drawing Ratio
of boil-off Example Ratio of wet washing Wet draw temperature total shrinkage Knot strength
No. drawing temperature .degree.C. shrinkage ratio .degree.C. drawing % cN/tex
_____ 16 1:1 80-90 0 1:2.44 150 1:2.44 36 17 1:1
50 0 1:2.44 135 1:2.44 37 14 18 1:1.13 80-90 4.6 1:2.28 150 1:2.44 38 19 1:1.42 80-90 9.4 1:1.90
150 1:2.44 40 17 20 1:1.87 80-90 7.9 1:1.42 150 1:2.44 31 21 1:1.87 50 7.9 1:1.42 135 1:2.44 28 22
1:2.44 80-90 9.1 1:1.10 150 1:2.44 12 23 1:1.42 80-90 9.4 1:1.44 150 1:1.85 32 24 1:1.42 80-90 9.4
1:1.67 150 1:2.15 39 16 25 1:1.42 80-90 9.4 1:2.13 150 1:2.74 39 18 26 1:1.42 50 9.4 1:2.13 135
1:2.74 36 27 1:1.42 80-90 9.4 1:2.59 150 1:3.33 34 28 1:1.42 80-90 9.4 1:1.90 135 1:2.44 42 17 29
1:1.42 80-90 9.4 1:1.90 150 1:2.44 42 16 30 1:1.42 80-90 9.4 1:1.90 180 1:2.44 33 15

[Images](#)

[View Cart](#)

[Add to Cart](#)

[Top](#)

[Home](#)

[Quick](#)

[Advanced](#)

[Pat Num](#)

[Help](#)